

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 7 月 7 日 (07.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/061560 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 8/42, 8/30, 2100867 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社内 Kanagawa (JP).  
B01J 20/26, G01N 30/48
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019235 (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 22 日 (22.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2003-425665  
2003 年 12 月 22 日 (22.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤本 悦男 (FUJIMOTO, Etsuo) [JP/JP]; 〒2100867 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社 研究開発センター内 Kanagawa (JP). 篠田 晶子 (SHINODA, Akiko) [JP/JP]; 〒2100867 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社内 Kanagawa (JP). 森川 宏平 (MORIKAWA, Kohei) [JP/JP]; 〒2100867 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社内 Kanagawa (JP). 藤原 嘉夫 (FUJIWARA, Yoshio) [JP/JP]; 〒
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CROSSLINKED POLYMER HAVING PHTHALOCYANINE BONDED THERETO

(54) 発明の名称: フタロシアニンが結合した架橋ポリマー

(57) Abstract: A crosslinked polymer obtained by polymerization with one or more crosslinking monomers and the subsequent bonding of a phthalocyanine skeleton to the resultant polymer preferably by covalent bonding. The degree of crosslinking is 1% or higher. When this crosslinked polymer is used as an adsorbent, a polycyclic organic substance coexistent in a solution can be selectively adsorbed, desorbed, or separated. The crosslinked polymer having phthalocyanine bonded thereto not only has the excellent ability to adsorb polycyclic organic substances but has the excellent ability to enable the adsorbed polycyclic organic substances to be desorbed. Therefore, the crosslinked polymer is useful especially for the selective adsorption, desorption/concentration, or separation of a polycyclic organic substance, e.g., a mutagen, present in a trace amount in, e.g., an environment, food, table luxury, or biosample. It is widely utilizable for the qualitative determination, quantitative determination, or removal of a mutagen.

(57) 要約: 本発明の架橋ポリマーは、架橋性モノマーを1種以上用いて重合させた後にフタロシアニン骨格を好ましくは共有結合させてなる架橋ポリマーである。その架橋度は1%以上である。これを吸着剤として使用することにより溶液中に混在する多環系有機物質を選択的に吸着、脱着あるいは分離することができる。本発明のフタロシアニンが結合した架橋ポリマーは、多環系有機物質に対する吸着能に優れるとともに、吸着した多環系有機物質の脱着能にも優れている。したがって、本発明の架橋ポリマーは、環境、食品、嗜好品、生体サンプルなどの中に微量に存在する多環系有機物質、たとえば変異原性物質の選択的な吸着、脱着濃縮、分離に特に有用であり、変異原性物質の定性、定量あるいはその除去に広く利用することができる。

WO 2005/061560 A1

## 明 細 書

フタロシアニンが結合した架橋ポリマー

技術分野

- [0001] 本発明は環境、食品などに微量に混在する多環系有機物質の除去・分析に有用なフタロシアニン骨格を架橋ポリマーに化学結合させたポリマーに関する。さらには、本発明はフタロシアニンが結合した架橋ポリマーを吸着剤として用いることにより、溶液中に混在する多環系有機物質、特に変異原性物質を選択的に吸着、脱着あるいは分離する方法ならびにそれに使用する用具に関するものである。

背景技術

- [0002] 近年、環境、食品などに微量に混在する変異原性物質が注目され、これらの物質の除去技術ならびにその分析技術の開発は極めて重要な課題となっている。

このような変異原性物質の選択的な吸着除去ならびに脱着分離に有用な処理法として、たとえば特公昭61-13481号、特公昭62-1540号の公報に記載の方法が知られている。これらの方法は、セファロースのような多糖類、紙、木綿などのセルロースおよび羊毛、絹、ナイロンなどのポリアミドのような天然高分子または有機材料にフタロシアニン骨格を化学結合させたものを吸着剤として用いるものである。しかし、そうした吸着剤は多孔質ではなく、表面積が小さいためにフタロシアニン骨格をもつ化合物の導入が制限され、またその吸着容量が少ないという欠点があった。

- [0003] 特公昭64-7817号、特公平4-698号の公報にはイオン交換樹脂にフタロシアニン骨格を担持した系が開示されているが、これらはpHの影響を受けやすいという欠点があった。

また、特公平6-15036号、特開平4-148860号の公報には、シリカゲル、ガラスビーズなどにフタロシアニン骨格を担持させた系が開示されている。これらの場合、残存シアノール基、残存微量金属の影響を受けやすく、残存物の影響を回避するための操作が煩雑となるという欠点があった。

- [0004] 今後、除去処理などの対象とすべき化学物質の種類の増加や、より希薄な濃度で混在している化学物質の検出・分析への対応を求められることが予想され、処理条

件の多様化や処理速度の向上が望まれている。

特許文献1:特公昭61-13481号公報

特許文献2:特公昭62-1540号公報

特許文献3:特公昭64-7817号公報

特許文献4:特公平4-698号公報

特許文献5:特公平6-15036号公報

特許文献6:特開平4-148860号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、フタロシアニン骨格が結合した架橋ポリマーを提供することを課題の一つとする。さらに、本発明の架橋ポリマーを用いることにより、多環系有機物質の吸着能力が高く、またpHなどの影響を受けにくく、機械的強度に優れる分離剤を提供することを課題の一つとする。これらの分離剤はたとえば分析の前処理剤、高速液体クロマトグラフィーカラム用の充填剤、吸着剤などとして使用することができることを提案する。

### 課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らはこれらの課題を解決するために検討を進めた結果、特定のモノマーを用いて重合させた架橋性のポリマーにフタロシアニン骨格を有する化合物を化学結合(好ましくは共有結合のみ)させることにより、多環系有機物質の吸着能力が高い、フタロシアニン骨格を有する架橋ポリマーを得ることに成功し、本発明を完成させた。得られた架橋ポリマーは、pHなどの影響を受けにくく、架橋しているために強度が高く、分離剤として有用である。
- [0007] すなわち、本発明は下記の項目からなる。
- [1] 架橋性モノマーを1種以上用いて重合させた後にフタロシアニン骨格を結合させてなる架橋ポリマー。
  - [2] 架橋ポリマーの架橋度が、1%以上であることを特徴とする[1]に記載の架橋ポリマー。
  - [3] フタロシアニン骨格を架橋ポリマー内に、5〜1000  $\mu$  モル/g乾燥重量の割合で

結合していることを特徴とする[1]または[2]記載の架橋ポリマー。

[4] フタロシアニン骨格と架橋ポリマーの間との結合が、共有結合のみを介した結合であることを特徴とする[1]〜[3]のいずれかに記載の架橋ポリマー。

[5] フタロシアニン骨格と架橋ポリマーとを結合させる際、フタロシアニン骨格を有する化合物と架橋ポリマーとの間の反応として、活性水素をもつ基と活性水素と反応する基との反応を利用して互いに結合させることを特徴とする[1]〜[4]に記載の架橋ポリマー。

[6] フタロシアニン骨格を有する化合物が活性水素と反応する基を有しており、架橋ポリマーが活性水素をもつ基を有していることを特徴とする[5]に記載の架橋ポリマー。

[7] フタロシアニン骨格を有する化合物が活性水素をもつ基を有しており、架橋ポリマーが活性水素と反応する基を有していることを特徴とする[5]に記載の架橋ポリマー。

[8] 活性水素をもつ基が水酸基、アミノ基、チオール基であることを特徴とする[5]〜[7]のいずれかに記載の架橋ポリマー。

[9] 活性水素と反応する基が、ジハロゲントリアジン、モノハロゲントリアジン、トリハロゲンピリミジン、スルファトエチルスルホン、ジハロゲンキノキサリン、ジハロゲンピリダジン、ジハロフタラジン、スルファトエチルスルホンアミド、モノまたはジハロゲンピリミジン、ジハロゲンベンゾチアゾール、アルデヒド、エチレン系二重結合、オキシラン環、酸クロライド、イソシアネートから選ばれる基の少なくとも一つであることを特徴とする[5]〜[8]のいずれかに記載の架橋ポリマー。

[10] 架橋ポリマーのBET比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする[1]〜[9]のいずれかに記載の架橋ポリマー。

[11] 架橋ポリマーが、活性水素をもつ基もしくはその前駆体、あるいは活性水素と反応する基もしくはその前駆体を有するモノマーを1種類以上用いて重合させて製造した架橋ポリマーであることを特徴とする[1]〜[10]のいずれかに記載の架橋ポリマー。

[12] フタロシアニン骨格が、無金属フタロシアニン、または銅、鉄、ニッケル、コバル

ト、亜鉛もしくはアルミニウムの金属を含有するフタロシアニンから選ばれる基の少なくとも一つであることを特徴とする[1]〜[11]のいずれかに記載の架橋ポリマー。

[13] 活性水素をもつ基と活性水素と反応する基とを反応させることを特徴とする[1]〜[12]のいずれかに記載の架橋ポリマーの製造方法。

[14] [1]〜[12]のいずれかに記載の架橋ポリマーをバインダーに保持させてなる吸着成型体。

[15] [1]〜[12]のいずれかに記載の架橋ポリマーの1種類以上を、バインダーなしで、またはバインダーとともに支持体に塗布、散布、充填、設置、挿入、または密閉してなる化合物分離用具。

[16] [14]に記載の吸着成型体をバインダーなしで、またはバインダーとともに支持体に塗布、散布、充填、設置、挿入、または密閉してなる化合物分離用具。

[17] 化合物分離用具が、固相抽出用または液体クロマトグラフィーまたはガスクロマトグラフィー用のカラム、カートリッジ、フィルター、プレート、もしくはキャピラリー、あるいは薄層クロマトグラフィー用プレートである[15]または[16]に記載の化合物分離用具。

[18] [15]〜[17]に記載の化合物分離用具を用いて溶液中または気体中に混在する多環系有機物質を吸着、脱着あるいは分離することを特徴とする多環系有機物質の処理法。

## 発明の効果

[0008] 本発明のフタロシアニン骨格が結合した架橋ポリマーは、モノマーの種類、組成、重合条件などを適宜調整することにより、重合度、架橋度、多孔性も含め、所望する特性を備える多孔質架橋ポリマーを得ることができる。本発明に係るフタロシアニン結合架橋ポリマーは、pHなどの影響を受けにくく、機械的強度に優れ、各種の物質に対する吸着性能が高い分離剤を与える。さらに本発明によって得られるフタロシアニンが結合した架橋ポリマーは、特に多環系有機物質に対する吸着能に優れるとともに、吸着した多環系有機物質の脱着能にも優れている。

## 発明を実施するための最良の形態

[0009] 本発明に係る架橋ポリマーの形状として任意の形態であってよく、具体的には球形

粒子や破砕粒子であり、また用途によっては膜、シート、不織布などの繊維状または塊状連続体などの形態でも好適に利用できる。このための重合方法も、可能な範囲ならば特に限定はされない。たとえば、適当な容器内で塊状重合させて得られる重合体をそのまま、あるいは適当な大きさに破砕して使用してもかまわない。さらには、その容器ごとそのまま分離用具として使用可能な場合もありうる。

[0010] 本発明に使用する架橋ポリマーを製造する際には、下記の(A)または(B)のいずれかの重合性モノマーを使用する。これらは、(A)(B)の両者を用いる必要はないが、一方の性質を有するモノマーは、複数の種類を使用してもよい。ここに「架橋ポリマー」とは、これらのモノマーを重合してなり、架橋を有する重合体である。

(A) 活性水素をもつ基またはその前駆体を有するモノマーであり、これを1種類以上使用する。活性水素をもつ基の例としては、水酸基、アミノ基、チオール基などが挙げられる。

(B) 活性水素と反応する基またはその前駆体を有するモノマーであり、これを1種類以上使用する。活性水素と反応する基の例としては、ジハロゲノトリアジン、モノハロゲノトリアジン、トリハロゲノピリミジン、スルファトエチルスルホン、ジハロゲノキノキサリン、ジハロゲノピリダジノン、ジハロフタラジン、スルファトエチルスルホンアミド、モノまたはジハロゲノピリミジン、ジハロゲノベンゾチアゾール、アルデヒド、エチレン系二重結合、オキシラン環、酸クロライド、イソシアネートなどが挙げられ、好ましくはアルデヒド、エチレン系二重結合、オキシラン環、酸クロライド、イソシアネートが挙げられる。

[0011] さらに、本発明では、(C) 架橋性ビニル系モノマー(ここにビニル系とは重合性の炭素炭素二重結合を有することを意味する。)を補充的に用いるが、(A)または(B)が、重合性基を二つ以上有し、かつ、架橋性を有している場合には、必ずしも(C)を添加しなくともよい。

また、(A)または(B)として前駆体を有するモノマーを使用した場合には、重合後に、けん化などの適当な方法により、該前駆体部分を、活性水素をもつ基または活性水素と反応する基に変換する。これにはたとえば、エポキシ環を加水分解したり、酢酸ビニルをアルカリでけん化して水酸基を導入する方法、またクロルベンジル基をGabriel合成によりアミノベンジル基に変換する方法などが挙げられる。

[0012] (A) 活性水素をもつ基またはその前駆体を有する特定のモノマーの具体例としては、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、p-アセトキシスチレン、p-tert-ブチルオキシスチレン、酢酸ビニルなどを挙げることができる。これらを単独または2種以上を組み合わせ使用して使用すること。この中で、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルなどは、架橋性の性質も併せ持つモノマーである。

[0013] (B) 活性水素と反応する基またはその前駆体を有する特定のモノマーの具体例としては、グリシジル(メタ)アクリレート、o-, m-, p-(クロルメチル)スチレン、無水マレイン酸などをあげることができる。これらを単独または2種以上を組み合わせ使用すること。

(C) 架橋性ビニル系モノマーの具体例としては、ジビニルベンゼン、ジビニルキシレン、ジビニルナフタレン、トリビニルベンゼン、ジビニルフェノールのようなポリビニル芳香族系単量体;エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレートのような多価アルコールポリ(メタ)アクリル酸エステル系単量体;ジアリルエーテル、テトラアリロキシエタンのようなポリアリルエーテル;N, N'-1, 3-プロピレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-1, 2-メチレンビス(N-ビニルアセトアミド)のようなN, N'-低級アルキレンビス(N-ビニルカルボン酸アミド)などが挙げられる。これらの単量体は、単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。また、上記の様に(A)、(B)として架橋性を有するモノマーを用いた場合には使用しなくともよい。

本発明では、(A)または(B)のモノマーを、架橋ポリマーの製造に使用するモノマー全量に対して、それぞれ5質量%~100質量%使用するのが好ましい。特に好ましくは、10質量%~100質量%であり、より好ましくは15質量%~100質量%である。

。

[0014] 本発明の架橋度は、

$$\begin{aligned} & (\text{架橋形成性ビニル系モノマーの合計質量} / \text{全モノマーの合計100質量}) \times 100 \\ & = \text{架橋度}(\%) \end{aligned}$$

で表す。ここに架橋形成性ビニル系モノマーとは、上記のように重合性炭素炭素二重結合(すなわち、エチレン性の二重結合)を二つ以上有するモノマーであり、架橋形成性ビニル系モノマーの合計質量とは、(A)、(B)で架橋性を有するモノマーと架橋性ビニル系モノマー(C)のモノマーの合計量である。本発明では、架橋度が1%以上であることが好ましい。より好ましくは、20%以上。殊更好ましくは30%以上である。上限は、100%であっても構わない。架橋度が1%より低いと架橋ポリマーの強度が弱くなり好ましくない。

[0015] 本発明では、(A)、(B)、(C)以外にそれらと共重合可能な(D)非架橋性のビニル系モノマーを使用することもできる。

(D)非架橋性ビニル系モノマーの具体例としてはスチレン、o-, m-, p-メチルスチレン、ビニルナフタレン、4-ビニルピリジンのようなビニル芳香族系単量体;メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレートのような(メタ)アクリル酸エステル系単量体;エチルビニルエーテルのような不飽和エーテル系単量体などが挙げられる。これらを単独、または2種以上を組み合わせて使用する。

[0016] 本明細書において、「(メタ)アクリ」は、「アクリ」または「メタクリ」を意味する。

本発明における重合法としては、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合などの通常のラジカル重合により実施することができる。以下に代表例として水性懸濁重合で球状粒子を作る場合について説明するが、この方法に限定されるものではない。

[0017] 水性懸濁重合に用いる油層の調製は、モノマーと溶媒または分散媒との混合物に、重合開始剤を添加して行う。

溶媒または分散媒は、生成する架橋共重合体粒子を多孔性にする目的でモノマー混合物に添加される。その種類は、塊状重合などのように水を媒体に用いない場合には特に限定されないが、水性懸濁重合などのように水を媒体に用いる場合には、



水に難溶性の有機化合物が好ましい。その具体例として、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、ヘプタン、オクタン、ドデカン、酢酸ブチル、フタル酸ジブチル、イソアミルアルコール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-エチルヘキサノール、1-ドデカノール、非架橋ポリスチレンなどが挙げられる。これらの溶媒または分散媒は、単独でまたは2種以上組み合わせたそれらの混合物として使用することができる。

[0018] これらの組み合わせを、特に選択したモノマーとの親和性によって決定することにより、架橋ポリマーのBET比表面積を制御することができる。すなわち選択した単量体と親和性の高いものを組みあわせることにより、BET比表面積を高めることができる。吸着速度を考えた場合には、得られた架橋ポリマーのBET比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上あることが望ましく、好ましくは $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上あることが望ましい。このように本発明の架橋ポリマーは、そのBET比表面積が高く、多孔質のポリマーとなっていることの現れである。

[0019] また、これらの溶媒または分散媒の添加量は、単量体の総量に対して10-300質量%、好ましくは30-200質量%、より好ましくは40-150質量%である。添加量が10質量%未満だと、多孔共重合体粒子の多孔性が不十分になるため好ましくなく、300質量%を超えた場合は、多孔共重合体粒子の物理的強度が不十分になるため好ましくない。

[0020] 重合開始剤の例としては、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)のようなアゾ系化合物;過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル、過酸化ジ-*t*-ブチル、過安息香酸-*t*-ブチル、メチルエチルケトンペルオキシドのような有機過酸化物など一般に使用される重合開始剤が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用して使用する。用いる重合開始剤の濃度は、単量体の種類などにより適宜決められるものであり一概に規定できないが、単量体の総量に対して0.1-5質量%が好ましく用いられる。

[0021] 水相の調整には分散安定剤を添加する。用いる分散安定剤として、ポリビニルアルコール、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシアルキルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ゼラチンなどの水溶性高分子化合物が挙げられる。分散安定剤の濃度は、特に限定はないが、水に対して0.1-5質量%が好まし

い。また単量体の一部が水相へ溶解するのを防ぐため、水相に塩類を添加するのが好ましい。添加する塩類の例としては、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウムなどが挙げられ、これら塩類は単独でまたは2種以上組み合わせて使用する。用いる塩類の濃度に特に限定はないが、溶解度の許す範囲で、可能な限り高い濃度が好ましい。たとえば、水に対して、塩化ナトリウムであれば1〜15質量%、塩化カルシウムであれば1〜40質量%である。

- [0022] 油相に対する水相の比率が大きすぎると、単量体の一部が水相へ溶解する量が増えてしまい、小さすぎると油滴の合一が起こりやすくなる。そのため、使用する水の質量は、単量体および、溶媒または分散媒の総量に対して200〜1000質量%が好ましい。

水性懸濁重合を始める前に油相と水相を混合し、油滴が目的とする粒子径(粒子の直径)になるように分散させる。分散には、微粒子化用の攪拌翼を付けた攪拌装置、または高速分散機(ホモジナイザー)などを用いることができる。比較的粒子径の大きい吸着剤(たとえば固相抽出用)を作るには微粒子化用の攪拌翼を付けた攪拌装置を用い、比較的粒子径の小さい吸着剤(たとえば、液体クロマトグラフィー用の吸着剤)を作るには高速分散機(ホモジナイザー)を用いるのがよい。

- [0023] 重合反応は、通常の攪拌下において40〜100℃の温度範囲で5〜16時間行なわれる。

以上のようにして得られた共重合体粒子は平均粒子径0.1〜2000  $\mu\text{m}$ の多孔性粒子である。多孔性共重合体粒子の平均粒子径は1〜500  $\mu\text{m}$ が好ましく、2〜200  $\mu\text{m}$ がより好ましい。平均粒子径が0.1  $\mu\text{m}$ より小さい場合は強度が十分でなく、2000  $\mu\text{m}$ を超えると一定重量あたりの吸着速度が下がり、吸着剤としての性能が低下するため好ましくない。

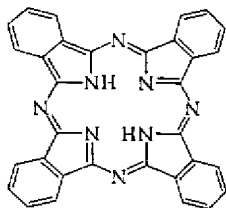
- [0024] このように本発明のフタロシアニン骨格が結合した架橋ポリマーは、1種以上の架橋性モノマーを重合させて架橋ポリマーを製造し、その後にフタロシアニン骨格を結合させる。このため、モノマーの種類、組成、重合様式などを適宜調整することにより、多孔性、架橋度も含め、所望する特性のフタロシアニン結合架橋ポリマーを製造することができる。従来の天然高分子、有機ポリマーにフタロシアニンを結合させる場合に

は、そのような結合様式、結合量、多孔性などの調整には限界があった。

次に上記架橋ポリマーとフタロシアニン骨格とを互いに結合させてフタロシアニン結合架橋ポリマーを製造する。フタロシアニン骨格を有する化合物と架橋ポリマーとの間の反応として、活性水素をもつ基と活性水素と反応する基との反応を利用する。具体的には架橋ポリマーの持っている活性水素をもつ基に対して、フタロシアニン骨格を有しかつ活性水素と反応する基を有する化合物と反応させることにより行うことができる。あるいは、架橋ポリマーの持っている活性水素と反応する基に対して、フタロシアニン骨格を有しかつ活性水素をもつ基を有する化合物と反応させることにより行うこともできる。

[0025] 本発明において「フタロシアニン骨格」とは、次式を核に有する構造をいう。

[0026] [化1]



そのようなフタロシアニン骨格としては、無金属フタロシアニンの他、銅、鉄、ニッケル、コバルト、亜鉛、アルミニウム、バナジウム、マンガン、モリブデンなどの金属を含有するフタロシアニンが挙げられる。

[0027] フタロシアニン骨格を有し、かつ活性水素と反応する基を有する化合物の例としてはジハロゲノトリアジン基を導入したフタロシアニンなどが挙げられ、これは、アミノフタロシアニン化合物とハロゲノトリアジンの反応、またはフタロシアニンスルホン酸クロライドかフタロシアニンカルボン酸クロライドとアミノトリアジンの反応によって得ることができる。具体的にはフタロシアニンスルホン酸クロライドとして、英国特許515637号に記載の方法で製造できる銅フタロシアニンテトラスルホンクロライドと、2-アミノまたは2-メチルアミノ-4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンを特公昭34-5436号に記載の方法に従って反応させることにより、ジクロロ-1, 3, 5-トリアジニル基を導入したフタロシアニンが得られる。

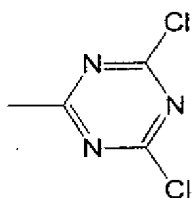
[0028] その他の例として、好ましく用いられるフタロシアニン骨格を有する化合物は、染料

工業において反応染料として良く知られているものがある。たとえば、ジハロゲノトリアジン、モノハロゲノトリアジン、トリハロゲノピリミジン、スルファトエチルスルホン、ジハロゲノキノキサリン、ジハロゲノピリダジノン、ジハロフタラジン、スルファトエチルスルホンアミド、モノまたはジハロゲノピリミジン、アクリルアミド、ビニルスルホン、ジハロゲノベンゾチアゾールなどの反応基、またはそれらを部分構造として有する反応基が直接または共有結合のスペーサーを介してフタロシアニン核と結合している染料である。

[0029] 具体的には次のような反応基を挙げることができる。

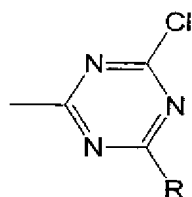
ジハロゲノトリアジン: (ジクロルー-1, 3, 5-トリアジニル)

[0030] [化2]



モノハロゲノトリアジン: (モノクロルー-1, 3, 5-トリアジニル)

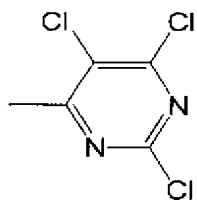
[0031] [化3]



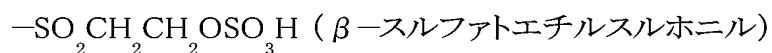
R: 種々の置換基

トリハロゲノピリミジン: (2, 4, 5-トリクロルピリミジニル)

[0032] [化4]



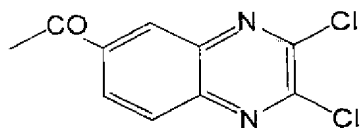
スルファトエチルスルホン:



$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  ( $\beta$ -クロルエチルスルホニル)

ジハロゲノキノキサリン: (2, 3-ジクロルキノキサリン-6-カルボニル)

[0033] [化5]



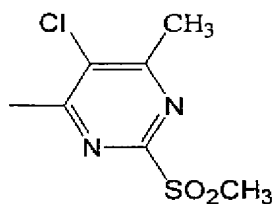
スルファトエチルスルホンアミド:

$-\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{H}$  ( $\beta$ -スルファトエチルアミノスルホニル)

モノまたはジハロゲノピリミジン:

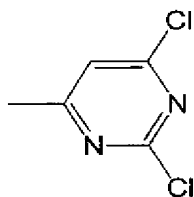
(2-メチルスルホニル-4-メチル-5-クロルピリミジニル)

[0034] [化6]



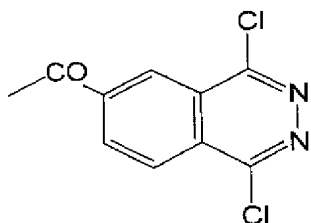
(2, 4-ジクロルピリミジニル)

[0035] [化7]



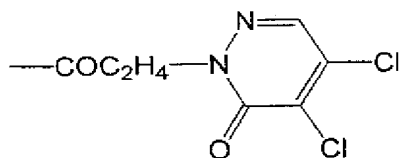
ジハロフタラジン: (1, 4-ジクロルフタラジン-6-カルボニル)

[0036] [化8]



ジハロゲンピリダジノン: (4, 5-ジクロル-2, 3-ジヒドロ-6-ピリダジノン-2-プロピオニル)

[0037] [化9]



アクリルアミド:

$-\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$  ( $\beta$ -スルファトプロピオニルアミド)

$-\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  ( $\beta$ -クロルプロピオニルアミド)

ビニルスルホン:

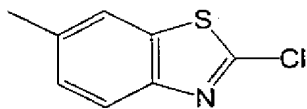
$-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (ビニルスルホニル)

メチロールアミド:

$-\text{NHCH}_2\text{OH}$

ハロゲンベンゾチアゾール: (クロルベンゾチアゾリル)

[0038] [化10]



また、スルホン酸クロライド、カルボン酸クロライド、イソシアネートなどの反応基を有し、フタロシアニン骨格を有する化合物もまた活性水素と反応する基を有する化合物に含めることができる。

[0039] このような反応基を有する反応染料を記載した文献としては、特公昭34-5436号、特公昭35-12780号、特公昭38-5033号、特公昭39-17676号、特公昭40-7782号、特公昭47-1027号などの公報を例示することができる。

他方、フタロシアニン骨格を有し、かつ、活性水素をもつ基を有する化合物としては、水酸基、アミノ基、チオール基が導入されたフタロシアニンなどが挙げられ、例としてはメチロールアミノ基などの反応基を導入したフタロシアニンなどが挙げられる。

[0040] フタロシアニン骨格を有する化合物と架橋ポリマーとの反応は、架橋ポリマーが活性水素をもつ基を有する場合は、フタロシアニン骨格を有する化合物として、活性水素をもつ基と反応する基を有する化合物を使用する。なお、この架橋ポリマーは、活性水素をもつ基もしくはその前駆体を有するモノマーを1種類以上用いるか、組み合わせて重合して得たものでもよく、また、(C)架橋性ビニル系モノマー、(D)非架橋性ビニル系モノマーは用いていないものでもよい。

[0041] 架橋ポリマーが、活性水素と反応する基を有する場合は、フタロシアニン骨格を有する化合物として、活性水素をもつ基を有する化合物を使用する。なお、この架橋ポリマーは、活性水素をもつ基と反応する基もしくはその前駆体を有するモノマーを1種類以上用いるか、組み合わせて重合して製造したものでもよく、また、(C)架橋性ビニル系モノマー、(D)非架橋性ビニルモノマーは用いていないものでもよい。

[0042] 本発明の架橋ポリマーを製造する際の反応条件としては、一方の活性水素をもつ基と、他方の活性水素をもつ基と反応する基とが反応する条件であれば特に限定されるものではない。一例として以下に示すような、反応染料で繊維材料を染色する公知方法に準じて行なうことができる。

反応染料の具体例としては以下のものが挙げられる。

日本化薬製;KAYACELON REACT TURQUOISE CN-2G、KAYACION TURQUOISE E-NA、KAYACION TURQUOISE P-3GF、クラリアントジャパン製;DRIMARENE BRILLIANT GREEN K-5BL CDG、DRIMARENE TURQUOISE K-2B CDG、DRIMARENE TURQUOISE CL-B GRAN、ダイスタージャパン製;Remazol Brilliant Green 6B 175%、Remazol Turquoise Blue G 133、住友化学製;Sumifix Supra Turquoise

Blue BGF(N)、Sumifix Turquoise G(N) conc.

反応方法としては浸染法や捺染法を用いることができる。

浸染法とは、反応染料の溶液(染液)に被染物を浸し次に弱アルカリ性の溶液に浸して反応を完結させて染色する方法である。染液は水が主な溶媒として用いられる場合が多いが、有機溶媒単独または水-有機溶媒混合系でもよい。また被染物を染液にパッドして乾燥、アルカリ処理、加熱処理して反応を完結させる、またはアルカリを含んだ染液にパッド、乾燥、加熱処理して反応を完結させるパッド染色法も浸染法の一つとして挙げられる。さらに捺染法とは、浸染法では媒体が溶媒であるのに対し、捺染糊(粘度の大きいコロイド液)を使用して染色を行う方法である。反応染料を用いる場合の捺染糊としては、重曹、尿素などを含むアルギン酸ナトリウム水溶液が使用される場合が多いが、これらは被染物や反応染料の種類によりその処方異なるためこの組成に限定されるものではない。

[0043] 上記の方法により得られる本発明のフタロシアニン骨格が結合した架橋ポリマーにおいて、フタロシアニン骨格と架橋ポリマーの間との結合は、共有結合に加えて他の化学結合を含んでもよいが、好ましくは共有結合のみを介した結合である。フタロシアニンの結合量は、架橋ポリマーの乾燥重量1gに対し、通常、5-1000  $\mu$  モルであればよく、製造コストおよび吸着効率から好ましくは架橋ポリマーの乾燥重量1gあたり10-500  $\mu$  モル、さらに好ましくは、架橋ポリマーの乾燥重量1gあたり20-200  $\mu$  モルである。このフタロシアニンの結合量が5  $\mu$  モル/g乾燥重量未満であると、多環系有機物質に対する吸着量が少なくその効果を発揮することができない。また結合量は多いほどその多環系有機物質に対する吸着量は増加させることができると思われるが、実際に安定的に化学結合できる量は限られる。しかしながら本発明では多孔質ポリマーゲルにフタロシアニンを担持させるため、フタロシアニンの結合量は、増大している。

本発明のフタロシアニン結合架橋ポリマーを使用することにより、多環系有機物質をフタロシアニンが結合した架橋ポリマーに選択的に吸着させることができる。特に、多環系有機物質の中でも、3環以上のものに効果的である。

[0044] 従ってこのフタロシアニンが結合した架橋ポリマーへ多環系有機物質を吸着したあ



と吸着した多環系有機物質を脱着することにより、多環系有機物質を好適に濃縮もしくは分離することができる。たとえば、多環系有機物質を含む気体または液体中でこのフタロシアニンが結合した架橋ポリマーへ多環系有機物質を吸着した後、吸着した多環系有機物質を溶媒で溶出して脱着することにより、短い溶出時間で、多量の溶媒を用いることなく濃縮もしくは分離を行うことが可能である。

[0045] 具体的には、多環系有機物質を、フタロシアニン骨格が結合した架橋ポリマーに吸着させるには、たとえば多環系有機物質を含有する溶液、特に水溶液にフタロシアニンが結合した架橋ポリマーを加えた後、通常0〜100℃、好ましくは15〜30℃で攪拌、振とうなどを行うことにより行われる。またフタロシアニンが結合した架橋ポリマーをカラムに充填しておき、多環系有機物質を含む溶液を通すことにより行うこともできる。

[0046] さらにフタロシアニン骨格が結合した架橋ポリマーに吸着した多環系有機物質を脱着させるには、溶剤、たとえばメタノール、メタノール塩酸溶液、メタノールアンモニア水溶液などの中性、弱アルカリ性または弱酸性のものをを用い、溶剤の沸点以下の温度で攪拌、振とうすることにより行うことができる。またフタロシアニンが結合した架橋ポリマーをカラムに充填した場合、これらの溶剤を通すことにより行うこともできる。

[0047] 本発明の架橋ポリマーを用いて好適に濃縮もしくは分離することができる多環系有機物質としては、たとえば、2個以上の環を有する芳香族化合物または複素環化合物であり、具体的に下記の化合物が例として挙げられる。ダイオキシシン類、ポリ塩化ビフェニル類、ポリ臭化ビフェニル類、多環芳香族炭化水素類(PAHs、ベンゾ(a)ピレンを含む)、Trp-P-1(3-アミノ-1,4-ジメチル-5H-ピリド[4,3-b]インドール)、Trp-P-2(3-アミノ-1-メチル-5H-ピリド[4,3-b]インドール)、Glu-P-1(2-アミノ-6-メチル-ジピリド[1,2-a:3',2'-d]イミダゾール)、Glu-P-2(2-アミノ-ジピリド[1,2-a:3',2'-d]イミダゾール)、アミノ- $\alpha$ -カルボリン(2-アミノ-9H-ピリド[2,3-b]インドール)、アミノメチル- $\alpha$ -カルボリン(2-アミノ-3-メチル-9H-ピリド[2,3-b]インドール)、IQ(2-アミノ-3-メチルイミダゾ[4,5-f]キノリン)、2-AAF(2-アセチルアミノフルオレン)、エチジウムブロマイド、MeIQX(2-アミノ-3,8-ジメチルイミダゾ[4,5-f]キノキサリン)、9-アミノアクリジン、キナクリン、8-メトキシソ

ラレン、クロルプロマジン、Norharman ( $\beta$ -カルボリン)などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。なお、これらの多環系有機物質のいくつかは、ヒト、動物にとり変異原性となる物質または発ガン物質であることは、多数の研究の積み重ねで明らかにされてきたことである。ここに「変異原性物質」とは、自然突然変異よりも高頻度で変異を誘発する性質を有する物質をいう。

[0048] 上記の多環系有機物質を含む液体または気体としては、雨水、河川水、湖沼水、上水、下水、工場廃水、海水のような環境水；尿、血液などの体液またはそれらからの分離液や抽出液；植物または動物の組織からの抽出液；焼却炉排気ガス、各種製造設備排気ガス、幹線道路上空捕集大気のような環境大気、あるいは室内大気またはそれらを通気させて得られる吸収液；農産物、水産物、畜産物、加工品などの食品類や嗜好品、またはそれらを溶媒などで抽出した抽出液などから選ばれる1種または2種以上が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

[0049] なお、本発明の架橋ポリマーで、フタロシアニン骨格が金属原子を有しない場合には、重金属またはそのイオン、たとえば銅、鉄、ニッケル、コバルト、亜鉛、アルミニウム、バナジウム、マンガン、モリブデンの捕捉にも効果がある。

#### <用途>

上述したように、本発明のフタロシアニン骨格が結合した架橋ポリマーは、多孔性となるように重合されて表面積が大きくなり、その結果、吸着容量が増大するほか、細孔内に配置されるフタロシアニン骨格による $\pi$ 電子相互作用のために特に多環系有機物質の捕捉能が増強される効果が期待できる。さらに架橋構造により、ポリマーの強度が高められ、フタロシアニンの脱離が起こりにくくなることも期待できる。このように、本発明のフタロシアニン骨格が結合した架橋ポリマーは、微量に混在する物質、重金属の吸着性能に優れる。

[0050] 本発明のフタロシアニン骨格が結合した架橋ポリマー、これを使用する吸着剤もしくは分離剤または分離用器材、化合物分離用具、可逆的な吸着・脱着の方法は、医薬品・飲食物の研究開発または品質管理、環境保全の分野において極めて有用である。すなわち環境、食品、嗜好品、生体サンプルなどの中に微量に存在する多環系有機物質、たとえば変異原性物質の選択的な吸着、脱着濃縮、分離に特に有用

である。とりわけ各種の変異原性物質の定性、定量などの微量分析あるいはその除去に広く利用することができる。たとえば河川水中の変異原性分質の定量分析、ビーフエクストラクトからの変異原性物質の除去、尿中の変異原性物質の定量、農産物、水産物、畜産物、加工品といった食品類中の変異原性物質の定量に有用である。また、たばこの煙中に含まれる変異原性物質の除去のための用具、すなわち喫煙フィルター、さらには空気清浄用フィルターなどとして環境衛生分野の公害性物質または汚染物質の除去器材にも利用できる。

- [0051] 本発明の架橋ポリマーを吸着剤として利用する一つの形態に、上記架橋ポリマーの1種類以上をバインダーに保持させて作製する吸着成型体がある。本発明の吸着体として使用する化合物分離用具について以下、説明する。これは本発明の一態様であり、本発明はこれに限定されるものではない。

化合物分離用具は、本発明の上記吸着成型体または本発明の架橋ポリマーの1種類以上を、バインダーなしでまたはバインダーとともに支持体に塗布、散布、充填、設置、挿入、または密閉して作ることができる。「吸着剤をバインダーとともに」とは、支持体の中または表面に直接、吸着成型体を作り上げることを示す。以下に各々の作成操作を例示するが、これによって各操作が限定されるものではない。「塗布」とは主に、刷毛のようなもので塗り込めたり、懸濁液に浸した後に引き上げたりする操作をいい、「散布」とは主に、気体、液体または固体に分散させたり、それを吹き付けたりする操作をいう。「充填」とは主に、中空の容器や管にできるだけ隙間なく詰めていく操作、「設置」とは主に、置いたり、留めたり、挟んだり、圧着したり、電着したり、化学結合したりする操作、「挿入」とは主に、差し込んだり、埋め込んだりする操作、「密閉」とは主に、封じ込めたり、閉じ込めたり、覆ったりする操作を意味する。

- [0052] これら化合物分離用具の使用形態に特に限定はないが、たとえば化合物分離用具を用いて溶液中に混在する多環系有機物質を吸着、脱着または分離することを特徴とする多環系有機物質の処理方法がある。あるいは、化合物分離用具の他の使用態様として、固相抽出用または液体クロマトグラフィー用のカラム、カートリッジ、フィルター、プレート、キャピラリーなどが挙げられる。また支持体の形態を変え、必要に応じてバインダーを併用することにより、たとえば、ガスクロマトグラフィー用のカラムやキャ

ピラリ、薄層クロマトグラフィー用のプレート、固相抽出用のウェルプレートやフィルターなども作ることができる。

[0053] 具体例としては、上下一組のフィルターを有するポリエチレン製などの注射筒型容器(リザーバーと称する)に吸着体を充填して用いることができる。その樹脂製のリザーバーは、有機溶媒に不溶性で、吸着体が試料の濃縮作業中に樹脂製のリザーバーから流れ出たりしなければよく、その材質、形は特に制限されない。そのようなものとしてたとえば、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの容積1〜20mL、好ましくは3〜6mLのリザーバーに樹脂性のフィルターがセットされたものを挙げることができる。吸着体のリザーバーへの充填量は通常、リザーバーの容積6mLに対して50〜600mg、好ましくは、200〜500mgとなるように充填する。

[0054] 本発明の架橋ポリマーを適当な支持体に充填することにより、液体クロマトグラフィー用カラムを作製することができる。支持体は有機溶媒に不溶性であり、試料濃縮作業中に吸着剤が漏れ出たりしないものであればよく、その材質と形は特に限定されない。そうした支持体の例として、材質がステンレス、ポリエーテルエーテルケトンなどで、内径1〜20mm、長さ5〜500mmの円筒状空カラムであって、フィルターと配管接続部を備えたエンドフィッティングがカラム両端に接続できるものなど一般に用いられているものを挙げることができる。吸着剤のカラムへの充填は通常の方法に従い、空カラムの両端に隙間ができないように吸着剤の量と充填条件を調節する。

#### [実施例]

次に本発明を実施例によってさらに詳しく説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらに限定されるものではない。

##### <比表面積の測定>

BET法により、マイクロメリテックス社のASAP2010Cを用いて、比表面積を測定した。

##### <金属含有量の測定>

試料を硫酸+硝酸により加熱分解した後に、島津製作所製ICPS-200を用いたICP法により、金属の含有量を定量した。

## 実施例 1

[0055] 銅フタロシアニンが結合した架橋ポリマー1の製造

### <反応工程>

1L容量のセパラブルフラスコにイオン交換水500mLを入れ、水温が40℃になるようにオイルバスに入れて加温した。そこに無水硫酸ナトリウム25gを加えて溶解させた後、DRIMARENE TURQUISE K-2B CDG (クラリアントジャパン社製の反応性銅フタロシアニン染料) 10gを加えて40℃にて15分間攪拌した。

[0056] この溶液に、エチレングリコールジメタクリレート、グリセリンジメタクリレートをそれぞれ30質量%、70質量%の割合で重合した架橋ポリマー30gを加え、40℃にて20分間攪拌した。さらにそのスラリー液に、無水炭酸ナトリウム10gを加えた。このスラリー液を40℃にて15分間保持した後、80℃まで1分間に1℃の速度で上昇させ、さらに80℃を120分間保持した後、室温まで放冷した。

### <洗浄工程>

室温まで冷却した上記のスラリー液を吸引ろ過して濃青色の粒状物を得た。この濃青色の粒状物をイオン交換水200mLに入れて5分間攪拌した後、吸引ろ過した。この操作を合計5回繰り返した。次にこの濃青色の粒状物をジメチルスルホキシド100 mLに入れて5分間攪拌した後、吸引ろ過した。この操作を合計5回繰り返した。次いでこの濃青色の粒状物をメタノール200mLに入れて5分間攪拌した後、吸引ろ過した。この操作を合計3回繰り返した。次にこの濃青色の粒状物をメタノール+30質量%アンモニア水の混合溶液(メタノール50容量%対アンモニア水1容量%) 200mLに入れて5分間攪拌した後、吸引ろ過した。さらにこの濃青色の粒状物をメタノール200mLに入れて5分間攪拌した後、吸引ろ過した。

### <乾燥工程>

洗浄工程を終えた濃青色の粒状物を70℃にて10時間減圧下にして乾燥させ、淡青色の粒状物を28g得た。

[0057] この粒状物は、銅フタロシアニンを粒状物1gあたり28  $\mu$  モル含有しており、BET表面積は、40m<sup>2</sup>/gであった。

## 実施例 2

## [0058] 銅フタロシアニンが結合した架橋ポリマー2の製造

## &lt;反応工程&gt;

架橋ポリマーとしてジビニルベンゼン、グリセリンジメタクリレート、N-ビニルアセトアミドをそれぞれ55質量%、20質量%、25質量%の割合で重合したもの30gを使用した以外は、実施例1と同様な方法でDRIMARENE TURQUISE K-2B CDG (クラリアントジャパン社製の反応性銅フタロシアニン染料)と反応させた。

## &lt;洗浄工程&gt;

洗浄工程は実施例1と同様に行った。

## &lt;乾燥工程&gt;

洗浄工程を終えた濃青色の粒状物を70℃にて10時間減圧下にして乾燥させ、濃青色の粒状物を28.5g得た。

[0059] この粒状物は、銅フタロシアニンを粒状物1gあたり19  $\mu$  モル含有しており、BET表面積は、504m<sup>2</sup>/gであった。

## 実施例 3

## [0060] ニッケルフタロシアニンが結合した架橋ポリマー3の製造

## &lt;反応工程&gt;

DRIMARENE BRILLIANT GREEN K-5BL CDG (クラリアントジャパン社製の反応性ニッケルフタロシアニン染料)をDRIMARENE TURQUISE K-2B CDG (クラリアントジャパン社製の反応性銅フタロシアニン染料)のかわりに使用した以外は、実施例1と同様な方法で、エチレングリコールジメタクリレート、グリセリンジメタクリレートをそれぞれ30質量%、70質量%の割合で重合した架橋ポリマー30gと反応させた。

## &lt;洗浄工程&gt;

室温まで冷却した上記のスラリー液を吸引ろ過して濃緑色の粒状物を得た。その後の洗浄工程は実施例1と同様に行った。

## &lt;乾燥工程&gt;

洗浄工程を終えた濃緑色の粒状物を70℃にて10時間減圧下にして乾燥させ、濃緑色の粒状物28.7gを得た。

- [0061] この粒状物はニッケルフタロシアニンを粒状物1gあたり13 $\mu$  モル含有しており、BE T表面積は、42m<sup>2</sup>/gであった。

#### 実施例 4

- [0062] ニッケルフタロシアニンが結合した架橋ポリマー4の製造

##### <反応工程>

DRIMARENE BRILLIANT GREEN K-5BL CDG (クラリアントジャパン社製の反応性ニッケルフタロシアニン染料)をDRIMARENE TURQUISE K-2 B CDG (クラリアントジャパン社製の反応性銅フタロシアニン染料)のかわりに使用した以外は、実施例1と同様な方法で、ジビニルベンゼン、グリセリンジメタクリレート、N-ビニルアセトアミドをそれぞれ55質量%、20質量%、25質量%の割合で重合した架橋ポリマー30gと反応させた。

##### <洗浄工程>

室温まで冷却した上記のスラリー液を吸引ろ過して濃緑色の粒状物を得た。その後の洗浄は、実施例1の洗浄工程と同様に行った。

##### <乾燥工程>

洗浄工程を終えた濃緑色の粒状物を70℃にて10時間減圧下にして乾燥させ、濃緑色の粒状物を28.7g得た。

- [0063] この粒状物は、ニッケルフタロシアニンを粒状物1gあたり13 $\mu$  モル含有しており、のBET表面積は、508m<sup>2</sup>/gであった。

#### 実施例 5

- [0064] 容量比(キャパシティーファクター)K'の測定

液体クロマトグラフィーにおいて、充填剤への保持の大きさを表す指標として、容量比(キャパシティーファクター)K'が知られている。このK'は、カラムサイズ、流速などに無関係な値である。すなわち、

$$K' = (Tr - To) / To$$

K':キャパシティーファクター(容量比)

Tr: 目的成分の保持時間

To: 充填剤に全く保持されない成分の溶出時間

実施例1〜4にて製造した金属フタロシアニンが結合した架橋ポリマー1〜4について、 $K'$ を測定した。

- [0065] 実施例1〜4にて製造した金属フタロシアニンが結合した架橋ポリマーをスラリー法によりPeek (ポリエーテルエーテルケトン) カラム(内径4.6mm、長さ10mm)に充填した。被検物質として、ベンゼン(50ppm)、アントラセン(0.5ppm)、およびトリフェニレン(0.5ppm)を、アセトニトリル-水混合液(アセトニトリル/水=7/3(容量比))に溶解して、前記括弧内の濃度に調整した液について、以下の条件でHPLC分析を行った。なお、それぞれの濃度は重量で表したppmである。

HPLC分析条件:

カラム; Peek (ポリエーテルエーテルケトン) カラム(内径4.6mm、長さ10mm) 1本、サンプルループ; 5  $\mu$  L、移動相; アセトニトリル/水=7/3(容量比)、流速; 0.3 mL/min、カラムオープン温度; 40°C、検出波長; 254nm。なお、本来、上記 $K'$ 式の $T_0$ として充填剤に全く保持されない成分を選択すべきであるが、今回はベンゼンを指標とした。

HPLCにて得られたリテンションタイムより、それぞれの化合物について $K'$ を計算した。その結果を表1〜4に示した。

- [0066] また、比較例として、フタロシアニンを結合していない架橋ポリマーを用い、これを上記と同様のPeekカラムに充填し、上記と同様にHPLC分析を行った。得られたリテンションタイムより、それぞれの化合物について $K'$ を計算した。その結果を併せて表1〜4に示した。

表1〜4より、金属フタロシアニンが結合した架橋ポリマーは、フタロシアニンを結合していない架橋ポリマーに比してアントラセンおよびトリフェニレンの $K'$ が大きいことがわかる。このように、本発明のフタロシアニンが結合した架橋ポリマーは、固相抽出に用いた場合には、環境中に含まれる上記多環系有機物質をより選択的、迅速に脱着することができる。またHPLCなどのクロマトグラフィーに用いた場合には、より迅速に分析を行うことができる。

- [0067] [表1]



| H P L C<br>被検物質 | 架橋ポリマー 1     |      | フタロシアニンが結合した架橋ポリマー 1 (実施例 1) |      |
|-----------------|--------------|------|------------------------------|------|
|                 | Rt. (保持時間) 分 | K'   | Rt. (保持時間) 分                 | K'   |
| ベンゼン            | 1. 5 3       | 0.00 | 1. 5 0                       | 0.00 |
| アントラセン          | 1. 5 7       | 0.03 | 1. 6 8                       | 0.12 |
| トリフェニレン         | 1. 5 5       | 0.01 | 3. 4 3                       | 1.29 |

[0068] [表2]

| H P L C<br>被検物質 | 架橋ポリマー 2     |      | フタロシアニンが結合した架橋ポリマー 2 (実施例 2) |       |
|-----------------|--------------|------|------------------------------|-------|
|                 | Rt. (保持時間) 分 | K'   | Rt. (保持時間) 分                 | K'    |
| ベンゼン            | 2. 0 0       | 0.00 | 1. 8 8                       | 0.00  |
| アントラセン          | 6. 1 4       | 2.07 | 6. 4 8                       | 2.45  |
| トリフェニレン         | 11. 0 0      | 4.50 | 22. 9 0                      | 11.18 |

[0069] [表3]

| H P L C<br>被検物質 | 架橋ポリマー 3     |      | フタロシアニンが結合した架橋ポリマー 3 (実施例 3) |      |
|-----------------|--------------|------|------------------------------|------|
|                 | Rt. (保持時間) 分 | K'   | Rt. (保持時間) 分                 | K'   |
| ベンゼン            | 1. 5 3       | 0.00 | 1. 5 7                       | 0.00 |
| アントラセン          | 1. 5 7       | 0.03 | 1. 6 9                       | 0.08 |
| トリフェニレン         | 1. 5 5       | 0.01 | 3. 8 4                       | 1.45 |

[0070] [表4]

| H P L C<br>被検物質 | 架橋ポリマー 4     |      | フタロシアニンが結合した架橋ポリマー 4 (実施例 4) |      |
|-----------------|--------------|------|------------------------------|------|
|                 | Rt. (保持時間) 分 | K'   | Rt. (保持時間) 分                 | K'   |
| ベンゼン            | 2. 0 0       | 0.00 | 1. 9 3                       | 0.00 |
| アントラセン          | 6. 1 4       | 2.07 | 6. 2 3                       | 2.23 |
| トリフェニレン         | 11. 0 0      | 4.50 | 21. 1 6                      | 9.96 |

## 請求の範囲

- [1] 架橋性モノマーを1種以上用いて重合させた後にフタロシアニン骨格を結合させてなる架橋ポリマー。
- [2] 架橋ポリマーの架橋度が、1%以上であることを特徴とする請求項1に記載の架橋ポリマー。
- [3] フタロシアニン骨格を架橋ポリマー内に、5〜1000  $\mu$  モル/g乾燥重量の割合で結合していることを特徴とする請求項1または2記載の架橋ポリマー。
- [4] フタロシアニン骨格と架橋ポリマーの間との結合が、共有結合のみを介した結合であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の架橋ポリマー。
- [5] フタロシアニン骨格と架橋ポリマーとを結合させる際、フタロシアニン骨格を有する化合物と架橋ポリマーとの間の反応として、活性水素をもつ基と活性水素と反応する基との反応を利用して互いに結合させることを特徴とする請求項1〜4に記載の架橋ポリマー。
- [6] フタロシアニン骨格を有する化合物が活性水素と反応する基を有しており、架橋ポリマーが活性水素をもつ基を有していることを特徴とする請求項5に記載の架橋ポリマー。
- [7] フタロシアニン骨格を有する化合物が活性水素をもつ基を有しており、架橋ポリマーが活性水素と反応する基を有していることを特徴とする請求項5に記載の架橋ポリマー。
- [8] 活性水素をもつ基が水酸基、アミノ基、チオール基であることを特徴とする請求項5〜7のいずれかに記載の架橋ポリマー。
- [9] 活性水素と反応する基が、ジハロゲントリアジン、モノハロゲントリアジン、トリハロゲンピリミジン、スルファトエチルスルホン、ジハロゲンキノキサリン、ジハロゲンピリダジノン、ジハロフタラジン、スルファトエチルスルホンアミド、モノまたはジハロゲンピリミジン、ジハロゲンベンゾチアゾール、アルデヒド、エチレン系二重結合、オキシラン環、酸クロライド、イソシアネートから選ばれる基の少なくとも一つであることを特徴とする請求項5〜8のいずれかに記載の架橋ポリマー。
- [10] 架橋ポリマーのBET比表面積が10m<sup>2</sup>/g以上であることを特徴とする請求項1〜9

のいずれかに記載の架橋ポリマー。

- [11] 架橋ポリマーが、活性水素をもつ基もしくはその前駆体、あるいは活性水素と反応する基もしくはその前駆体を有するモノマーを1種類以上用いて重合させて製造した架橋ポリマーであることを特徴とする請求項1〜10のいずれかに記載の架橋ポリマー。
- [12] フタロシアニン骨格が、無金属フタロシアニン、または銅、鉄、ニッケル、コバルト、亜鉛もしくはアルミニウムの金属を含有するフタロシアニンから選ばれる基の少なくとも一つであることを特徴とする請求項1〜11のいずれかに記載の架橋ポリマー。
- [13] 活性水素をもつ基と活性水素と反応する基とを反応させることを特徴とする請求項1〜12のいずれかに記載の架橋ポリマーの製造方法。
- [14] 請求項1〜12のいずれかに記載の架橋ポリマーをバインダーに保持させてなる吸着成型体。
- [15] 請求項1〜12のいずれかに記載の架橋ポリマーの1種類以上を、バインダーなしで、またはバインダーとともに支持体に塗布、散布、充填、設置、挿入、または密閉してなる化合物分離用具。
- [16] 請求項14に記載の吸着成型体をバインダーなしで、またはバインダーとともに支持体に塗布、散布、充填、設置、挿入、または密閉してなる化合物分離用具。
- [17] 化合物分離用具が、固相抽出用または液体クロマトグラフィーまたはガスクロマトグラフィー用のカラム、カートリッジ、フィルター、プレート、もしくはキャピラリー、あるいは薄層クロマトグラフィー用プレートである請求項15または16に記載の化合物分離用具。
- [18] 請求項15〜17に記載の化合物分離用具を用いて溶液中または気体中に混在する多環系有機物質を吸着、脱着あるいは分離することを特徴とする多環系有機物質の処理法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019235

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F8/42, C08F8/30, B01J20/26, G01N30/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F8/42, C08F8/30, B01J20/26, G01N30/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.   |
|-----------|--|-------------------------|
| X         | JP 58-170506 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.),<br>07 October, 1983 (07.10.83),<br>Claims; page 2, upper right column, line 13 to<br>lower left column, line 1; page 2, lower left<br>column, line 14 to page 3, upper right column,<br>line 7; examples<br>& EP 90610 A2 & US 4460475 A | 1-2, 4-6,<br>8-9, 11-18 |
| X         | JP 62-59621 A (TDK Corp.),<br>16 March, 1987 (16.03.87),<br>Claims; page 4, lower left column, lines 15 to<br>18; examples<br>(Family: none)   | 1-5, 7-9,<br>11-18      |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 March, 2005 (08.03.05)

Date of mailing of the international search report  
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019235

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | JP 61-258806 A (Kabushiki Kaisha Asukurin),<br>17 November, 1986 (17.11.86),<br>Claims; page 3, upper left column, line 6 to<br>lower left column, line 2; page 3, lower right<br>column, line 11 to page 4, upper left column,<br>line 8; examples<br>(Family: none) | 1-3,12,15-18          |
| X         | JP 59-62188 A (TDK Corp.),<br>09 April, 1984 (09.04.84),<br>Claims; page 2, lower left column, line 17 to<br>page 4, upper column<br>(Family: none)   | 1-4,12                |
| X         | JP 62-101603 A (Kabushiki Kaisha Asukurin),<br>12 May, 1987 (12.05.87),<br>Claims<br>(Family: none)   | 1-3,11-12             |
| A         | JP 62-101603 A (Kabushiki Kaisha Asukurin),<br>12 May, 1987 (12.05.87),<br>Claims<br>(Family: none)   | 1-13                  |

|   |  |  |  |
|---|--|--|--|
| <b>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</b><br>Int. Cl <sup>7</sup> C08F8/42, C08F8/30, B01J20/26, G01N30/48   |  |  |  |
| <b>B. 調査を行った分野</b><br>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))<br>Int. Cl <sup>7</sup> C08F8/42, C08F8/30, B01J20/26, G01N30/48   |  |  |  |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br>日本国実用新案公報 1926-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2004年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2004年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2004年  |  |  |  |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)   |  |  |  |
| <b>C. 関連すると認められる文献</b>  |  |  |  |
| 引用文献の<br>カテゴリー*   | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号   |  |
| X   | JP 58-170506 A (住友化学工業株式会社) 1983.10.07, 特許請求の範囲、第2頁右上欄第13行から左下欄第1行、第2頁左下欄第14行から第3頁右上欄第7行、実施例 & EP 90610 A2 & US 4460475 A. | 1-2, 4-6, 8-9, 11-18   |  |
| X   | JP 62-59621 A (ティーディーケー株式会社) 1987.03.16, 特許請求の範囲、第4頁左下欄第15行から第18行、実施例 (ファミリーなし)  | 1-5, 7-9, 11-18  |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。   |  |  |  |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 |  | の日の後に公表された文献<br>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの<br>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |  |
| 国際調査を完了した日<br>08.03.2005  |  | 国際調査報告の発送日<br>22.3.2005  |  |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/JP)<br>郵便番号100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号  |  | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br>宮本 純<br>4 J 3041<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3455  |  |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                  |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| X                     | J P 61-258806 A (株式会社アースクリーン) 1986. 11. 17, 特許請求の範囲、第3頁左上欄第6行から左下欄第2行、第3頁右下欄第11行から第4頁左上欄第8行、実施例(ファミリーなし) | 1-3, 12, 15-18   |
| X                     | J P 59-62188 A (ティーディーケイ株式会社) 1984. 04. 09, 特許請求の範囲、第2頁左下欄第17行から第4頁上欄 (ファミリーなし)                          | 1-4, 12          |
| X                     | J P 62-101603 A (株式会社アースクリーン) 1987. 05. 12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)  | 1-3, 11-12       |
| A                     | J P 62-101603 A (株式会社アースクリーン) 1987. 05. 12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)  | 1-13             |